(1) Veröffentlichungsnummer:

0 106 987

12

#### EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83108619.4

6) Int. Cl.3: A 61 K 7/13

- Anmeldetag: 01.09.83
- (30) Priorität: 10.09.82 DE 3233540

- Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Ħ Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.05.84 Patentblatt 84/18
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
- Erfinder: Maak, Norbert, Dr. rer. nat., Liebigstrasse 18, D-4040 Neuss (DE) Erfinder: Flemming, Peter, Dr. rer. nat., Rossbachstrasse 45, D-4200 Oberhausen 11 (DE) Erfinder: Schrader, Dieter, Itterstrasse 7, D-4000 Düsseldorf (DE)

- Haarfärbemittel.
- 67 Neue Haarfärbemittel enthalten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens ein 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridin der allgemeinen Formel

in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1.2-Diamin, 1.4-Diamin, 2-Aminophenol und/ oder 4-Aminophenol. R stellt bevorzugt eine Methyl- oder eine Hydroxyethylgruppe dar. Die erfindungsgemäße Kombination von Oxidationsfarbstoffvorprodukten ergibt brillante, tiefblaue Nuancen von hoher Lichtechtheit und Thermostabilität.

Ш

Henkelstraße 67 4000 Düsseldorf, den 7.9.1982 0106987 HENKEL KGAA ZR-FE/Patente Dr. JG/Po

## Patentanmeldung

#### D 6586 EP

#### "Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel auf der

Basis von Oxidationsfarbstoffen. Solche Haarfärbemittel
enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden
normalerweise Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen
eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln
oder von Luftsauerstoff Farbstoffe ausbilden. Als kosmetische Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole
oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem
Haar geeignet sind.

15 Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine 20 bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine eingesetzt. 25 Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, m-Aminophenole, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

5

10

15

20

25

30

Gute Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben und sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 11 42 045 ist die Verwendung von Diaminopyridinen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bekannt. In der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 14 92 158 werden weitere Amino- und Oxypyridine zur Herstellung von Oxidationsfarbstoffen beschrieben. Die aus diesen Druckschriften bekannten Pyridinderivate ergeben jedoch Oxidationsfärbemittel von nicht befriedigender Farbtiefe und Echtheit.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 16 17 831 ist ein Verfahren zum Färben von lebenden Haaren mit Pyridinfarbstoffvorprodukten bekannt, bei dem man zur Erzielung einer Farbvertiefung eine Reduktionsmittelmenge zusetzt, die größer ist als die zur Verhinderung einer vorzeitigen Oxidation von Farbstoffvorprodukten üblicherweise verwendete Konzentration. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß benzoide Farbstoffvorprodukte z.B. Kuppler zur Modifikation der Nuancen nicht eingesetzt werden können, da diese durch das Reduktionsmittel zu sehr abgeschwächt werden.

Bei der Suche nach besseren Oxidationshaarfärbemitteln bestand daher die Aufgabe, geeignete Oxidationsfarbstoffvorprodukte aufzufinden und miteinander zu kombinieren, die sowohl kräftige und tiefe Nuancen ergeben als auch eine hohe Stabilität gegenüber Wärme und Licht aufweisen. Außerdem sollen geeignete Oxidationsfarbstoff-vorprodukte günstige toxikologische und dermatologische Eigenschaften aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridine der allgemeinen Formel I

in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1.2-Diamin, 1.4-Diamin, 2-Aminophenol und/oder 4-Aminophenol enthalten, die gewünschten Eigenschaften in optimaler Weise aufweisen.

15 Die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine der allgemeinen FormelI können in erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln kombiniert werden mit z.B. o-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2-Aminophenol, 4-Aminophenol und/oder Derivaten der genannten Verbindungen, die an den Stickstoffatomen Alkylsubstitu-20 enten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylsubstituenten mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen und/oder am aromatischen Kern Alkylsubstituenten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxygruppen mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und/oder Halogenatome tragen. Beispie-25 le substituierter aromatischer Diamine sind z.B. 2.3-Diaminotoluol, 2.5-Diaminotoluol, 2.3-Diaminoanisol, 2.5-Diaminoanisol, N-Methyl-p-phenylendiamin, N.N-Dimethyl-

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

- 4 -

p-phenylendiamin, N.N-Diethyl-2-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, N-(2-hydroxypropyl)-p-phenylendiamin.

Besonders ausgeprägt sind Farbtiefe und Echtheit, wenn die Verbindungen der Formel I in Kombination mit p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin und/oder 2.5-Diaminoanisol in den Haarfärbemitteln enthalten sind.

Von den 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridinen der Formel I sind die, in welchen R eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeutet, besonders bevorzugt. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind handelsübliche Produkte.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können neben den genannten kennzeichnenden Oxidationsfarbstoffvorproduk-

5

10

ten noch weitere übliche Entwicklersubstanzen, Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthalten. Solche übliche Entwicklerkomponenten sind z.B. heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate, Tetraaminopyrimidine sowie andere bekannte Aminopyridine.

Als übliche Kupplersubstanzen können zum Beispiel m-Phenylendiaminderivate, m-Aminophenole,

Phenole, Resorcinderivate, Naphthole und Pyrazolone eingesetzt werden. Als direktziehende Farb-10 stoffe kommen z.B. Nitrophenylendiamin-derivate infrage.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zeichnen sich dadurch aus, daß äußerst brillante Haarfärbungen von hoher Stabilität gegenüber Wärme und Licht erhalten werden. Die Anwendung erhöhter Reduktionsmittel-Zusätze zu den Haarfärbemitteln ist überflüssig.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine der allgemeinen Formel I im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten aromatischen Diamine eingesetzt. In dem 20 Falle, daß weitere, übliche Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen verwendet werden, ist es zweckmäßig, die Kupplersubstanzen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, einzusetzen. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so 25 ist es jedoch nicht nachteilig, einen gewissen Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte zum Einsatz zu bringen.

. . .

5

BNGCCCID- >ED 010609741 I >

Es ist auch nicht erforderlich, daß die 2.3-Diamino-6methoxypyridine oder die aromatischen Diamine sowie die gegebenenfalls zusätzlich enthaltenen Entwickler- und Kupplersubstanzen oder direktziehenden Farbstoffe einheitliche chemische Verbindungen darstellen; vielmehr können sowohl die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine als auch die aromatischen Diamine und die darüber hinaus enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte und direktziehenden Farbstoffe Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden 10 Verbindungen sein.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar ge-15 wünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten in Betracht.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel 20 werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z.B. Shampoos oder andere 25 Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Ubliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z.B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate,  $\infty$  -Olefinsul5

fonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolamide sowie Verdickungsmittel wie z.B. Methyl- oder Hydroxy-ethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöle und haarpflegende Zusätze wie zum Beispiel kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothensäure und Cholesterin. Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haar-10 färbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentration von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt. Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in 15 Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z.B. als Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutra-20 len oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 8 - 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15°C und 40°C liegen. Nach einer Ein-25 wirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein 30 Färbeshampoo, verwendet wurde.

Patentanmeldung

5

D 6586 EP

- 8 -

Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Färbungen haben eine hohe Brillanz sowie überlegene Wärme-, Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften. Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohneihn jedoch hierauf zu beschränken.

9NSDOCID: <EP 0106987A1 ,I\_>

- 9 -

#### <u>Beispiele</u>

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden gegenüber solchen mit anderen Aminopyridinen (anstelle der 2.3-Diamino-6-methoxypyridine) vergleichend in einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung geprüft:

Fettalkohol C<sub>12-18</sub> 10 g
Fettalkohol C<sub>12/14</sub>+2EO-sulfat, Na-Salz (28%ig) 25 g
Wasser 60 g

Aminopyridin 0,005 Mol aromatisches Amin 0,005 Mol konz. Ammoniak-Lösung bis pH = 9,5
Wasser ad 100 g

- Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.
- Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 1 %iger
  Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 10 g Wasserstoffperoxidlösung (1 %ig) versetzt und vermischt.
- Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten

bei 35°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Als Aminopyridine wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

- A 1: 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin (erfindungsgemäß)
- A 2: 3-Amino-2(2-hydroxyethyl)amino-6-methoxypyridin (erfindungsgemäß)
- 10 A 3: 2.3-Diamino-6-methoxypyridin (erfindungsgemäß)

Die Verbindungen A 1, A 2 und A 3 sind Handelsprodukte. Sie wurden bezogen von der Fa. Chemische Fabrik Weyl, Mannheim.

- V 1 : 2-Dimethylamino-3.5-diamino-pyridin (Vergleich)
- 15 V 2: 2.6-Diaminopyridin (Vergleich)
  - V 3 : 2.5'-Diamino-bis-(2-pyridyl)-amin (Vergleich)

Als aromatisches Amin wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

- PPD = p-Phenylendiamin
- 20 PTD = p-Toluylendiamin

Die mit diesen Oxidationsfarbstoffvorprodukten erhaltenen Färbungen sind der Tabelle I zu entnehmen:

- 11 -

	Beispiel Nr.	Aminopyridin	aromat. Diamin	erhaltener Farb- ton
	1	A 1	PPD	blauschwarz
	2	A 2	PPD	blauschwarz
5	. 3	A 3	PPD	blauschwarz
	4	A 1	PTD	blauschwarz
•	5	A 2	PTD	blauschwarz
	6	A 3	PTD	blauschwarz
	7	V 1	PPD	blau
10	8	V 2	PPD	- blau
	9	V 3	PPD	braun
	10	V 1	PTD	blaugrau
	11	V 2	PTD	blau
	12	V 3	PTD	braun

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gemäß Beispiel 4, 5 und 6 wurden mit den Vergleichs-Haarfärbemitteln gemäß Beispiel 10, 11 und 12 auf die Echtheitseigenschaften gegenüber Wärme und Licht geprüft.

### Prüfung der Thermostabilität

Die angefärbten Haarsträhnen wurden in einem thermostatisierten Trockenschrank 7 Tage lang bei + 45° C gelagert.
Nach dieser Wärmelagerung wurde die Farbnuance mit der einer bei + 20° C gelagerten Probe der gleichen Anfärbung verglichen. Die Ergebnisse sind der Tabelle II zu entnehmen.

- 12 -

#### Prüfung der Lichtechtheit

Die Lichtechtheit der gefärbten Haarsträhnen wurde nach DIN 54004 (April 1966) Abschnitt 7.5.2 bestimmt. Die Methode besteht im wesentlichen darin, daß die gefärbten Haarsträhnen neben Textilproben, die mit 8 blauen, in ihrer Lichtechtheit abgestuften Typfärbungen des Lichtechtheitsmaßstabes mit einer Xenonbogenlampe mit einer Farbtemperatur von 5500 bis 6500° K belichtet werden. Hierzu werden die Strähnchen und Textilproben nebeneinander auf einem Karton befestigt und die Randzonen der Strähnchen und Textilproben parallel zur Längskante des Probenträgers abgedeckt. Die Belichtung wird unter häufiger Kontrolle durch Abnehmen der Schablone solange durchgeführt, bis Typ 3 des Lichtechtheitsmaßstabes zwischen dem belichteten und dem unbelichteten Teil einen gerade wahrnehmbaren Unterschied zeigt. Dann stellt man fest, ob die Proben Änderungen zeigen und bewertet diese gegebenenfalls im Vergleich zu den Änderungen der Typen 1, 2 und 3 des Lichtechtheitsmaßstabes. Dann wird weiter belichtet, bis Typ 4 des Lichtechtheitsmaßstabes zwischen dem nunmehr belichteten und dem unbelichteten Teil ebenfalls einen gerade wahrnehmbaren Farbunterschied zeigt. Dann tauscht man die Abdeckplatte durch eine größere aus, die etwa 1/3 der zuvor belichteten Fläche parallel zur Längskante abdeckt. Die Belichtung wird fortgesetzt, bis Typ 6 des Maßstabes einen eben wahrnehmbaren Farbunterschied zeigt. Die Bestimmung der Lichtechtheit erfolgt durch Vergleich der Kontraste auf den Haarsträhnchen mit den Kontrasten auf den Typfärbungen des Lichtechtheitsmaßstabes.

Die Ergebnisse dieser Lichtechtheitsprüfungen sind der Tabelle II zu entnehmen:

• • •

5

- 10

15

20

## Tabelle II

	Beispiel Nr.	Lichtechtheitsnote	Thermostabilität
	4		
5	4	4 - 5	stabil, unverändert
	5	3 - 4	stabil, unverändert
	6	3 - 4	stabil, unverändert
	10	3	instabil, verbräunt
	11	3	instabil, deutlich nachgedunkelt
10	12	3	instabil, deutlich nachgedunkelt
		Į	[

ANGUACIU- SED UTURORAN I

Patentanmeldung D 6586 EP

5

15

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

\_ 14 \_

#### Patentansprüche

 Haarfärbemittel enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens ein 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridin der allgemeinen Formel I

in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 - 4

Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1.2-Diamin, 1.4-Diamin, 2Aminophenol und/oder 4-Aminophenol enthalten sind.

- 2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Diamine p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin und/oder 2.5-Diaminoanisol enthalten sind.
- 3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methyl- oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt.
- 4. Haarfärbemittel nach den Ansprüchen 1 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere übliche Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthalten sind.

BNSDOCID: <EP 0106987A1 I >

- 15 -

5. Haarfärbemittel nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Oxidationsfarbstoff-vorprodukten 0,2 bis 5,0 Gewichtsprozent des genannten Färbemittels ausmacht.

BNGD771D->ED 010608741 I >



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

83 10 8619 EP

	EINSCHLÄG	IGE DOKUMENT	<b>.</b>			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen der maßg	nts mit Angabe, soweit erford eblichen Teile	lerlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION D ANMELDUNG (Int. (	
A	FR-A-1 318 072 * Insgesamt *	(SCHWARZKOPF	)		A 61 K	7/13
A	US-A-3 647 351					
,	* Insgesamt, in 2, Zeilen 33,34,	sbesondere S Anspruch 6	palte *			
				·		
					RECHERCHIERT SACHGEBIETE (Int.	
					A 61 K C 07 D 21	7/00 3/00
Dei	vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche	erstellt.			
	Recherchenort Abschlußdatum der DEN HAAG 27-01-1			BENZ	Prüfer K.F.	
X : vo Y : vo an A : te	ATEGORIE DER GENANNTEN De n besonderer Bedeutung allein it n besonderer Bedeutung in Vert deren Veröffentlichung derselbe chnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung vischenliteratur	OKUMENTEN petrachtet pindung mit einer n Kategorie	D: in der An L: aus ande	meldung and rn Gründen	ent, das jedoch erst ar tum veröffentlicht woi geführtes Dokument angeführtes Dokumen Patentfamille, überei nt	nt

## THIS PAGE BLANK (USPTO)